

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 17/00 // C08F 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/12943 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1999 (18.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05588 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1998 (03.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 39 946.0 11. September 1997 (11.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). SCHIEMENZ, Berthold [DE/DE]; Loreleistrasse 40, D-65929 Frankfurt (DE). GÖRES, Markus [DE/DE]; Im Bubenhain 3, D-65760 Eschborn (DE). (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: <u>METHOD FOR PRODUCING METALLOCENES</u> (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLOCENEN (57) Abstract <p>The present invention relates to a method for producing a metallocene, whereby an initial ligand compound is reacted with an adduct of formula (I) $M^1X_nD_a$, wherein M^1 is a metal of group 3, 4, 5 or 6 of the periodic system of elements (PSE) or an element from the group of lanthanides or actinides, preferably titanium, zirconium or hafnium, more particularly zirconium; X is identical or different and means halogen, C_1-C_{10} alkoxy, C_6-C_{10} aryloxy, C_1-C_{10} alkyl sulfonate such as mesylate, triflate, nonaflate, C_6-C_{10} arylsulfonate such as tosylate, benzosulfonate, C_1-C_{10} alkylcarbonate such as acetate, formiate, oxalate or 1,3 dicarbonylate such as acetylacetonate or fluorinated 1,3 dicarbonylate, especially chlorine, bromium, more particularly chlorine; n is a whole number and is equal to 2, 3, 4, 5 or 6 and corresponds to the oxidation number of metal M^1; a is a whole number or fractional number and $0 < a \leq 4$ and a is located preferably between 0.5 and 2.5 and is especially 1, 1.5 or 2; and D represents a lineal, cyclic or branched oligo or polyether containing at least two oxygen atoms or an oligo or polythioether containing at least two sulphur atoms.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metallocens, wobei eine Ligand-Ausgangsverbindung mit einem Addukt der Formel (I) $M^1X_nD_a$ umgesetzt wird, worin M^1 ein Metall der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente (PSE) oder ein Element der Gruppe der Lanthanide oder Actinide bedeutet, bevorzugt Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium, X gleich oder verschieden, Halogen, C_1-C_{10}-Alkoxy, C_6-C_{10}-Aryloxy, C_1-C_{10}-Alkylsulfonat wie Mesylat, Triflat, Nonaflat, C_6-C_{10}-Arylsulfonat wie Tosylat, Benzolsulfonat, C_1-C_{10}-Alkylcarboxylat wie Acetat, Formiat, Oxalat oder 1,3-Dicarbonylat wie Acetylacetonat oder fluoriertes 1,3-Dicarbonylat ist, insbesondere Chlor, Brom, besonders bevorzugt Chlor, n eine ganze Zahl ist und gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist und der Oxidationszahl des Metalls M^1 entspricht, a eine ganze oder gebrochene Zahl ist und $0 < a \leq 4$ ist und a liegt, bevorzugt zwischen 0,5 und 2,5 ist und insbesondere 1, 1,5 oder 2 ist, und D ein linearer, cyclischer oder verzweigter und mindestens zwei Sauerstoffatome enthaltender Oligo- oder Polyether bzw. ein mindestens zwei Schwefelatome enthaltender Oligo- oder Polythioether ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Metallocenen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallocenen.

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Co-Katalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Co-Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als
10 Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Alumoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

Metallocene sind nicht nur hinsichtlich der Polymerisation von Olefinen von großem Interesse, sie können auch als Hydrier-, Epoxidierungs-, Isomerisierungs- und C-C-
15 Kupplungskatalysatoren eingesetzt werden (Chem. Rev., 92 (1992), 965-994).

Die Herstellung von Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A-669340; H.H. Brintzinger et al., Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H.H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232
20 (1982), 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Cer, Thorium oder Uran umgesetzt werden. Literaturbekannt ist weiterhin, daß Metallocene beispielsweise durch Reaktion von Cyclopentadienen mit Amiden der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente
25 (PSE) erhalten werden können (US 5,597,935; R.F. Jordan et al., Organometallics, 15 (1996), 4030).

Es stellte sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Metallocenen zu finden, das eine größere Anwendungsbreite besitzt und z.B. auch für die Darstellung
30 von hochsubstituierten, sterisch anspruchsvollen Metallocenen geeignet ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch Verwendung von speziellen Addukten der Formel (I) gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Metallocens, wobei eine Ligand-Ausgangsverbindung mit einem Addukt der Formel (I) umgesetzt wird,



worin M^1 ein Metall der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente (PSE) oder ein Element der Gruppe der Lanthanide oder Actinide bedeutet, bevorzugt Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium, X gleich oder verschieden, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_1 - C_{10} -Alkylsulfonat wie Mesylat, Triflat, Nonaflat, C_6 - C_{10} -Arylsulfonat wie Tosylat, Benzolsulfonat, C_1 - C_{10} -Alkylcarboxylat wie Acetat, Formiat, Oxalat oder 1,3-Dicarbonylat wie Acetylacetonat oder fluoriertes 1,3-Dicarbonylat ist, insbesondere Chlor, Brom, besonders bevorzugt Chlor, n eine ganze Zahl ist und gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist und der Oxidationszahl des Metalls M^1 entspricht,

a eine ganze oder gebrochene Zahl ist und $0 < a \leq 4$ ist, und a liegt bevorzugt zwischen 0,5 und 2,5 und ist insbesondere 1, 1,5 oder 2, und D ein linearer, cyclischer oder verzweigter und mindestens zwei Sauerstoffatome enthaltender Oligo- oder Polyether bzw. ein mindestens zwei Schwefelatome enthaltender Oligo- oder Polythioether ist, beispielsweise Dimethoxymethan, Diethoxymethan, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Pentaerythrittetramethylether, Sorbitexamethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether 1,2,3-Propantrioltrimethylether, 1,2,3-Propantrioltriethylether, Triethylenglykoldimethylether, Tetraethylenglykoldimethylether, Pentaethylenglykoldimethylether, Polyethylenglykoldimethylether, 1,3-Propandioldimethyl-ether, 1,2-Dimethoxycyclohexan, 1,2-Dimethoxybenzol,

Kronenether wie 18-Crown-6, Dibenzo-18-crown-6, 15-Crown-5, 12-Crown-4, Dimethylthioglykol, Trimethylthioglycerin, Thia-18-Crown-6, Dimethylethylthioglykol, insbesondere 1,2-Dimethoxyethan.

5 Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Addukte der Formel (I) sind:

$\text{ZrCl}_4(1,2\text{-Dimethoxyethan})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Dimethylthioglykol})$

$\text{ZrCl}_4(1,2\text{-Diethoxyethan})$

10 $\text{ZrCl}_4(1,3\text{-Dimethoxypropan})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Dimethyl-1,3-thiopropandiol})$

$\text{ZrCl}_4(18\text{-Crown-6})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Dibenzo-18-Crown-6})$

$\text{ZrCl}_4(1,2\text{-Dimethoxycyclohexan})$

15 $\text{ZrCl}_4(1,2\text{-Dimethoxybenzol})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Diethylenglykoldimethylether})$

$\text{ZrCl}_4(1,2,3\text{-Propantrioltriethylether})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Trimethylthioglycerin})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Triethylenglykoldimethylether})$

20 $\text{ZrCl}_4(\text{Tetraethylenglykoldimethylether})$

$\text{ZrCl}_2(\text{O-iso-Propyl})_2(1,2\text{-Dimethoxyethan})$

$\text{ZrCl}_2(\text{O-Ethyl})_2(1,2\text{-Dimethoxyethan})$

$\text{ZrCl}_4(\text{Penterythritetramethylether})$

25 $\text{ZrBr}_4(1,2\text{-Dimethoxyethan})$

$\text{ZrBr}_4(\text{Diethylenglykoldimethylether})$

$\text{ZrBr}_4(1,2,3\text{-Propantrioltriethylether})$

$\text{ZrBr}_4(\text{Triethylenglykoldimethylether})$

$\text{ZrBr}_4(\text{Tetraethylenglykoldimethylether})$

30

$\text{Zr}(\text{O-iso-Propyl})_4(1,2\text{-Dimethoxyethan})$

Zr(O-Phenyl)₄(1,2-Dimethoxyethan)

Zr(OEt)₄(Diethylenglykoldimethylether)

Zr(O-tert.-Butyl)₄(1,2,3-Propantrioltriethylether)

Zr(O-iso-Propyl)₄(Triethylenglykoldimethylether)

5 Zr(OMe)₄(Tetraethylenglykoldimethylether)

Zr(OMe)₄(1,2-Dimethoxyethan)

TiCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

TiCl₄(Dimethylthioglykol)

10 TiCl₄(1,3-Dimethoxypropan)

TiCl₃(1,2-Dimethoxyethan)_{1,5}

TiCl₃(Dimethylthioglykol)_{1,5}

TiCl₄(18-Crown-6)

TiCl₃(18-Crown-6)

15 TiCl₃(18-Crown-6)_{1,5}

TiCl₄(Dibenzo-18-Crown-6)

TiCl₄(Diethylenglykoldimethylether)

TiCl₃(Diethylenglykoldimethylether)_{1,5}

TiCl₄(Sorbitexamethylether)

20 TiCl₃(Sorbitexamethylether)_{1,5}

Ti(O-iso-Propyl)₄(1,2-Dimethoxyethan)

HfCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

HfCl₄(Dimethylthioglykol)

25 HfBr₄(1,2-Dimethoxyethan)

HfCl₄(18-Crown-6)

HfBr₄(18-Crown-6)

Hf(O-iso-Propyl)₄(1,2-Dimethoxyethan)

HfCl₄(Diethylenglykoldimethylether)

30 HfCl₄(1,2,3-Propantrioltriethylether)

HfCl₄(Triethylenglykoldimethylether)

HfCl₄(Tetraethylenglykoldimethylether)

HfCl₄(Diethylenglykoldiethylether)

CrCl₃(1,2-Dimethoxyethan)

5 CrCl₃(18-Crown-6)

MoCl₃(1,2-Dimethoxyethan)

MoCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

MoCl₄(Dibenzo-18-Crown-6)

VCl₃(1,2-Dimethoxyethan)

10 VCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

VI₃(1,2-Dimethoxyethan)

VF₄(1,2-Dimethoxyethan)

NbCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

NbCl₄(18-Crown-6)

15 TaCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

TaCl₄(18-Crown-6)

CeCl₃(1,2-Dimethoxyethan)

NdCl₃(1,2-Dimethoxyethan)

ThCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

20 UCl₄(1,2-Dimethoxyethan)

Addukte der Formel (I) können aus Übergangsmetallverbindungen der Formel (Ia) hergestellt werden,

25 M^1X_n (Ia)

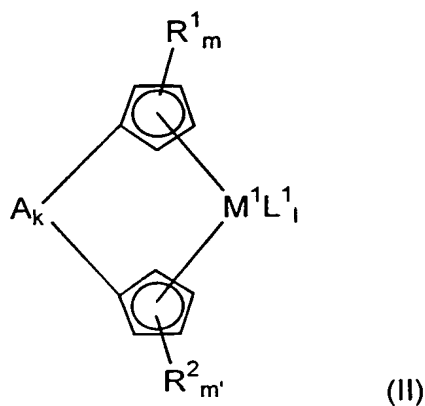
wobei M¹, X und n dieselbe Bedeutung haben wie in Formel (I), durch Umsetzung mit einem Oligo- oder Polyether bzw. einem Oligo- oder Polythioether D. D ist ein linearer, cyclischer oder verzweigter und mindestens zwei Sauerstoffatome
30 enthaltender Oligo- oder Polyether bzw. ein mindestens zwei Schwefelatome enthaltender Oligo- oder Polythioether ist, beispielsweise Dimethoxymethan,

Diethoxymethan, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Pentaerythritetramethylether, Sorbitexamethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether 1,2,3-Propantrioltrimethylether, 1,2,3-Propantrioltriethylether, 5 Triethylenglykoldimethylether, Tetraethylenglykoldimethylether, Pentaethylenglykoldimethylether, Polyethylenglykoldimethylether, 1,3-Propandioldimethyl-ether, 1,2-Dimethoxycyclohexan, 1,2-Dimethoxybenzol, Kronenether wie 18-Crown-6, Dibenzo-18-crown-6, 15-Crown-5, 12-Crown-4, Dimethylthioglykol, Trimethylthioglycerin, Thia-18-Crown-6, 10 Dimethylethylenthioglykol, insbesondere 1,2-Dimethoxyethan in einem inerten Solvens dargestellt.

Die Addukte der Formel (I) können separat synthetisiert und isoliert oder während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Metallocenherstellung 15 generiert werden. Das molare Verhältnis von Metall M^1 zu Oligo-/Polyether bzw. Oligo-/Polythioether bei dieser Umsetzung liegt im allgemeinen zwischen 100 und 0,01, bevorzugt zwischen 10 und 0,5.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können verschiedene Metallocentypen 20 hergestellt werden, beispielweise verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe, wie sie z.B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe, die z.B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -Ligand 25 substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

Bevorzugt hergestellt werden Metallocene der Formel (II),



- 5 worin M¹ ein Übergangsmetall der Gruppen 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente, oder ein Lanthaniden- oder Actinidenmetall ist, bevorzugt Zirkonium, Hafnium, Titan,
- L¹ gleich oder verschieden sind und ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, eine C₁-C₂₀-
- 10 kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie beispielsweise eine C₁-C₂₀-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₂₀-Aryloxygruppe, und L¹ miteinander ein Ringsystem mit M¹ bilden können,
- I eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2,
- R¹ und R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein
- 15 Wasserstoffatom, Halogen, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie (C₁-C₂₀)Alkyl, insbesondere eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, (C₆-C₂₄)Aryl, das seinerseits substituiert sein kann, insbesondere eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, (C₂-C₂₄)Heteroaryl wie
- Pyridyl, Furyl, Thienyl, Pyrimidinyl, Chinolyl, (C₁-C₁₀)Alkoxy, (C₂-C₁₀)Alkenyl, (C₇-C₂₀)Arylalkyl, (C₇-C₂₀)Alkylaryl, (C₆-C₁₈)Aryloxy, (C₁-C₁₀)Halogenalkyl, (C₆-
- 20 C₁₀)Halogenaryl, (C₂-C₁₀)Alkynyl, C₃-C₂₀-Alkylsilyl- wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triisopropylsilyl, C₃-C₂₀-Arylsilyl- wie Triphenylsilyl, oder C₃-C₂₀-Alkylarylsilyl- wie Dimethylphenylsilyl, Diphenylmethylsilyl oder Diphenyl-tert.-butylsilyl bedeuten und R¹ und R² jeweils mit den sie verbindenden Atomen des

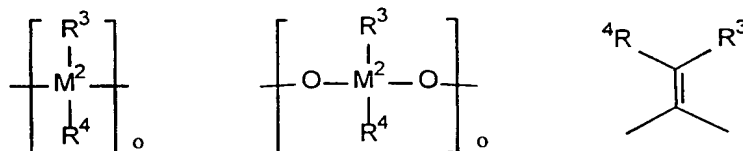
Cyclopentadienylringes ein mono- oder polycyclisches C₃-C₂₅-Ringsystem bilden können, insbesondere ein Indenyl-, Fluorenyl-, Benzindenyl oder Acenaphthindenyl-System, welches seinerseits substituiert sein kann, und R¹ und R² jeweils mit A ein Ringsystem bilden können,

m gleich 5 für k = 0 und m gleich 4 für k = 1 ist,

m' gleich 5 für k = 0 und m' gleich 4 für k = 1 ist,

k gleich Null oder 1 ist, wobei für k = 0 ein unverbrücktes Metallocen, für k = 1 ein verbrücktes Metallocen vorliegt,

A eine Verbrückung ist, wie beispielsweise



oder =BR³, AlR³, -S-, -SO-, -SO₂-, =NR³, =PR³, =P(O)R³, o-Phenylen, 2,2'-Biphenylen,

wobei M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist, bevorzugt Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Kohlenstoff oder Silizium, und A mit einem oder mehreren Resten R¹ und/oder R² ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden kann,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie (C₁-C₂₀)Alkyl, insbesondere eine Methylgruppe, (C₆-C₁₄)Aryl, insbesondere eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, (C₁-C₁₀)Alkoxy, (C₂-C₁₀)Alkenyl, (C₇-C₂₀)Arylalkyl, (C₇-C₂₀)Alkylaryl, (C₆-C₁₀)Aryloxy, (C₁-C₁₀)Fluoralkyl, (C₆-C₁₀)Halogenaryl, (C₂-C₁₀)Alkinyl, C₃-C₂₀-

Alkylsilyl- wie beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, C₃-C₂₀-Arylsilyl- wie beispielsweise Triphenylsilyl, oder C₃-C₂₀-Alkylarylsilyl- wie beispielsweise Dimethylphenylsilyl, Diphenylsilyl oder Diphenyl-tert.-butylsilyl bedeuten und R³ und R⁴ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Metallocene sind:

Dimethylsilandiyl-bis-(indenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl-bis-(2,4,6-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-(2,5,6-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-mesityl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-methyl-phenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,6-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-diethyl-phenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-biphenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(4-biphenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-diisopropyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,4,6-trimethoxy-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(4-N,N-dimethylamino-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3-N,N-dimethylamino-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-N,N-dimethylamino-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,4-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl- α -acenaphthindenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-indenyl)]-
30 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(2-furyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2,4-diphenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2,4-dicyclohexyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-hafniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-hafniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-ethyl-4-(naphthyl)-indenyl)]-hafniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-mesityl-indenyl)]-hafniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-methyl-phenyl)-indenyl)]-hafniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-hafniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)]-hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-tert.-butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-

25 zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl-bis(1-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

30 Diphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl-bis[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethylphenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
5 1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl-bis(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl-bis(2-methyl-4-tert.-butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
10 1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-titandichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-titandichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-(indenyl)]-titandichlorid
1,2-Ethandiyl-bis-(tetrahydro-indenyl)]-titandichlorid
15 1,2-Butandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
1,2-Butandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
1,2-Butandiyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
1,2-Butandiyl-bis-[1-(2-ethyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid
20 Isopropyliden-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdimethyl
Isopropyliden-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl)-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
25 Isopropyliden-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-indenyl)]-
zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-bis-(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-(indenyl)-(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-(cyclopentadienyl)-(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
30 Isopropyliden-(cyclopentadienyl)-(indenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-bis-(2-methyl-4-tert.-butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(n-butyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

5 Bis-(indenyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-[2-methyl-4-phenyl-indenyl]-zirkoniumdichlorid

Bis-[2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl]-zirkoniumdichlorid

Bis-[2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl]-zirkoniumdichlorid

10 Bis-[2-methyl-4-mesityl-indenyl]-zirkoniumdichlorid

Bis-[2-ethyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-indenyl]-zirkoniumdichlorid

Bis-[2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl]-zirkoniumdichlorid

15 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalenyl)]-
zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydropentalenyl)]-zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydropentalenyl)]-zirkoniumdichlorid

20 [4-(η^5 -Fluorenyl)-4-methyl-6-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalenyl)]-
zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -Indenyl)-4-methyl-6-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalenyl)]-
zirkoniumdichlorid

25 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
hafniumdichlorid

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-titandichlorid

30 [4-(η^5 -3'-tert.-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -3-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-zirkoniumdichlorid

5 [4-(η^5 -3'-Methyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -3'-Methyl-cyclopentadienyl)-2,4,7,7-tetramethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid

10 1,2-Ethandiyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid

Dimethylsilandiyl-(methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid

1,2-Ethandiyl-(methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid

Dimethylsilandiyl-(tert.-butylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)-titandichlorid

15 Tetrachloro-[1-(bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl)-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

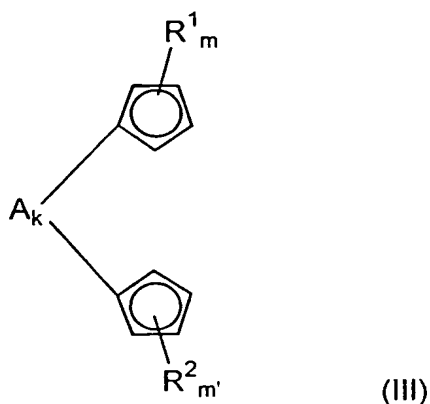
Für die Herstellung von Metallocenen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Ligandausgangsverbindungen wie Cyclopentadienverbindungen eingesetzt, beispielsweise Cyclopentadien-, Inden- oder Fluoren-Derivate. Diese lassen sich mit Basen deprotonieren, und die korrespondierenden Anionen binden als Liganden an Übergangsmetalle, unter Ausbildung von Metallocenen.

20

Als Ligandausgangsverbindungen zur Herstellung von Metallocenen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Verbindungen der Formel (III) verwendet,

25

15



worin A, k, R¹, R², m und m' dieselbe Bedeutung haben wie in Formel (II).

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind:

Dimethyl-bis-(indenyl)-silan

Dimethyl-bis-(2-methyl-indenyl)-silan

Dimethyl-bis-(2,4,6-trimethyl-indenyl)-silan

Dimethyl-bis-(2,5,6-trimethyl-indenyl)-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-mesityl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-methyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,6-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-diethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-biphenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(4-biphenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-diphenyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-diisopropyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,4,6-trimethoxy-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(4-N,N-dimethylamino-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3-N,N-dimethylamino-phenyl)-indenyl)]-silan

5 Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-N,N-dimethylamino-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-indenyl)]-silan

10 Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4-(2,4-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4,5-benzindenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl- α -acenaphthindenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)]-silan

15 Dimethyl-bis-[1-(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)]-silan

20 Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(3,5-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)]-silan

25 Dimethyl-bis-[1-(2-isopropyl-4-(2-furyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)]-silan

Dimethyl-bis-[1-(2,4-diphenyl-indenyl)]-silan

30 Dimethyl-bis-[1-(2,4-dicyclohexyl-indenyl)]-silan

Dimethylbis(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)silan

Dimethylbis(2-methyl-4-tert.-butyl-cyclopentadienyl)silan

Dimethylbis(fluorenyl)-silan

5 Methylphenyl-bis[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-silan

Methylphenyl-bis[1-(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)]-silan

Methylphenyl-bis[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

Diphenyl-bis(1-indenyl)-silan

10 Diphenyl-bis[1-(2-methyl-indenyl)]-silan

Diphenyl-bis[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-silan

Diphenyl-bis[1-(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)]-silan

Diphenyl-bis[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl)-indenyl)]-silan

15 1,2-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-ethan

1,2-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-ethan

1,2-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethylphenyl)-indenyl)]-ethan

1,2-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)]-ethan

1,2-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-indenyl)]-ethan

20 1,2-bis-(fluorenyl)-ethan

1,2-bis(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)ethan

1,2-bis(2-methyl-4-tert.-butyl-cyclopentadienyl)ethan

1,2-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-butan

25 1,2-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-butan

1,2-bis-[1-(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)]-butan

1,2-bis-[1-(2-ethyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-indenyl)]-butan

2,2-bis-[1-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]-propan

30 2,2-bis-[1-(2-methyl-4-(2,3-dimethyl-phenyl-indenyl)]-zirkoniumdimethyl

2,2-bis-[1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)]-propan

2,2-bis-[1-(2-cyclohexyl-4-phenyl)-indenyl]-propan

2,2-bis-[1-(2-methyl-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-indenyl)]-propan

2,2-bis-(fluorenyl)-propan

2-(indenyl)-2-(fluorenyl)-propan

5 2-(cyclopentadienyl)-2-(fluorenyl)-propan

2-(cyclopentadienyl)-2-(indenyl)-propan

[4-(Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalen)]

[4-(3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalen)]

10 [4-(3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalen)]

[4-(Fluorenyl)-4-methyl-6-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalen)]

[4-(Indenyl)-4-methyl-6-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalen)]

[4-(Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroinden)]

[4-(3'-tert.-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroinden)]

15 [4-(3-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroinden)]

[4-(3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroinden)]

[4-(3'-Methyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroinden)]

[4-(3'-Methyl-cyclopentadienyl)-2,4,7,7-tetramethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroinden)]

Dimethyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-silan

20 1-(tert.-Butylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-ethan

Dimethyl-(methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-silan

1-(Methylamido)-2-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-ethan

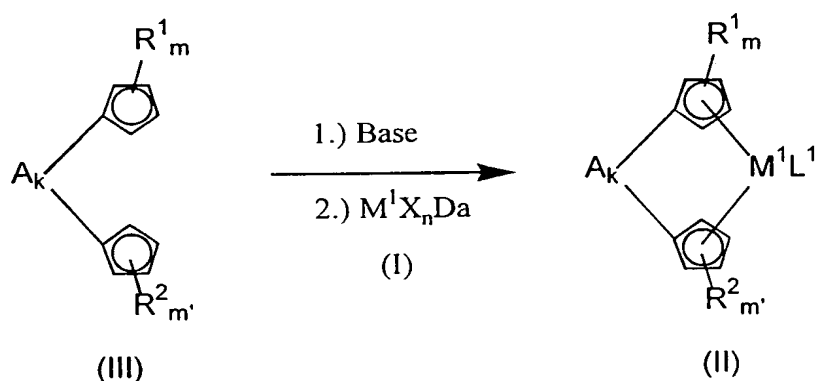
Dimethyl-(tert.-butylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadienyl)-silan

25 [1-(Bis(1H-inden-1-yliden)methylsilyl)-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]

Die Herstellung von Metallocenen erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt durch Deprotonierung von geeigneten Ligand-Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Verbindungen der Formel (III), mit Basen in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und anschließender Umsetzung mit einem Addukt der Formel (I), welches separat dargestellt und als isolierte

Verbindung eingesetzt werden kann, oder alternativ bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in situ generiert werden kann.

Bevorzugt werden Metallocene der Formel (II) aus Ligand-Ausgangsverbindungen der Formel (III) hergestellt, wie in folgendem Reaktionsschema in nicht einschränkender Weise erläutert,



wobei A, k, R^1 , R^2 , m, m' , M^1 , X, n, D, a, L^1 und l definiert sind wie in Formel (I) und (II).

Nicht einschränkende Beispiele für geeignete Basen sind Organolithium-Verbindungen wie n-Butyllithium, sec.-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Methyllithium, Organomagnesium-Verbindungen wie Dibutylmagnesium, Butyloctyl-magnesium, Grignard-Verbindungen, Alkalimetalle wie Natrium, Kalium, Alkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid, Kaliumamid, Natriumhexamethyldisilazid, Kaliumhexamethyldisilazid, Lithiumhexamethyl-disilazid, Lithiumdiisopropylamid, Lithiumdiethylamid.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Xylol, Benzol, Mesitylen, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, halogenierte Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise 1,2-Dichlorethan, o-Dichlorbenzol, Trichloethylen, Dichlormethan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Anisol, THF, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan (DME), Diglyme sowie beliebige Gemische aus diesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen in einem Temperaturbereich von -120°C bis $+300^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, bevorzugt in einem Temperaturbereich von -78°C bis $+150^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 0°C und 120°C .

5

Das molare Verhältnis zwischen den oben beschriebenen geeigneten Basen und Ligand-Ausgangsverbindungen wie beispielsweise Verbindungen der Formel (III) liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen zwischen 10 und 0.1, bevorzugt zwischen 4 und 0.5, besonders bevorzugt zwischen 3 und 0.8.

10

Das molare Verhältnis zwischen Addukten der Formel (I) und Ligand-Ausgangsverbindungen wie beispielsweise Verbindungen der Formel (III) liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen zwischen 100 und 0.01, bevorzugt zwischen 10 und 0.1.

15

Die Konzentration an Ligand-Ausgangsverbindungen in der Reaktionsmischung liegt im allgemeinen zwischen $0,0001\text{ mol/l}$ und 8 mol/l , bevorzugt im Bereich $0,01\text{ mol/l}$ und 3 mol/l , besonders bevorzugt zwischen $0,1\text{ mol/l}$ und 2 mol/l .

20

Bei Addukten der Formel (I) können unter den Reaktionsbedingungen gebildet und ohne Isolierung weiter umgesetzt werden. Bevorzugt werden die Addukte der Formel (I) separat hergestellt und als isolierte Verbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

25

Die Reaktionsdauer liegt im allgemeinen zwischen 5 Minuten und 1 Woche, bevorzugt im Bereich zwischen 15 Minuten und 48 Stunden.

30

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Metallocene sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefinpolymerisation. Je nach Substitutionsmuster der Liganden können die Metallocene als Isomerengemisch

anfallen. Die Metallocene werden für die Polymerisation bevorzugt isomerenrein eingesetzt. Die Verwendung des Racemats ist in den meisten Fällen ausreichend.

Verwendet werden kann aber auch das reine Enantiomere in der (+)- oder (-)-Form. Mit den reinen Enantiomeren ist ein optisch aktives Polymer herstellbar. Getrennt werden sollten jedoch die konfigurationsisomeren Formen der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen meist ein Polymer mit anderen Eigenschaften erzeugt. Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise weiche Formkörper, kann dies durchaus wünschenswert sein.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metallocene, insbesondere Metallocene der Formel (II) eignen sich zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation von mindestens einem Olefins in Gegenwart eines Katalysators der mindestens einen Cokatalysator und mindestens ein Metallocen enthält. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metallocene, insbesondere Metallocene der Formel (II) können zur Polymerisation eines oder mehrere Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ verwendet werden, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten, und R^a und R^b zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, bevorzugt 2-10 C-Atomen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien oder cyclische Olefine wie Norbornen oder Ethylidennorbornen.

Bevorzugt werden Ethylen oder Propylen homopolymerisiert, oder Ethylen mit einem oder mehreren cyclischen Olefinen, wie Norbornen, und/oder einem oder mehreren acyclischen 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propylen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien,

copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethylen/Norbornen-Copolymere, Ethylen/Propylen-Copolymere und Ethylen/Propylen/ 1,4-Hexadien-Copolymere.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 250 C, besonders bevorzugt 50 bis 200 C, durchgeführt. Der Druck beträgt bevorzugt 0,5 bis 2000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Gasphasen- und Lösungspolymerisation.

Bevorzugt enthält der eingesetzte Katalysator eine Metallocenverbindung. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Metallocenverbindungen eingesetzt werden, z.B. zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung.

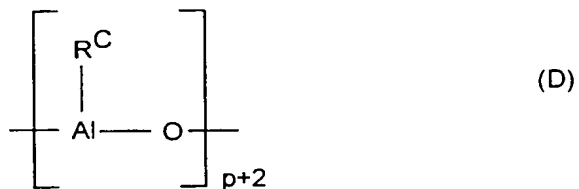
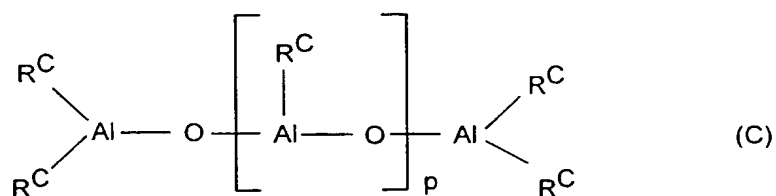
Prinzipiell ist als Cokatalysator jede Verbindung geeignet, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüber hinaus sollte der Cokatalysator oder das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem gebildeten Metallocenkation eingehen (EP 427 697). Als Cokatalysator wird bevorzugt eine Aluminiumverbindung und/oder eine Borverbindung verwendet.

Die Borverbindung hat bevorzugt die Formel $R^a_x NH_{4-x} BR^b_4$, $R^a_x PH_{4-x} BR^b_4$, $R^a_3 CBR^b_4$ oder BR^b_3 , worin x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 3, bedeutet, die Reste R^a gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sind, und C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl sind, oder zwei Reste R^a zusammen mit dem sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und die Reste R^b gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sind, und C_6 - C_{18} -Aryl sind, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht R^a für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R^b für Phenyl, Pentafluorphenyl,

3,5-Bistrifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly (EP 277 003, EP 277 004 und EP 426 638).

Bevorzugt wird als Cokatalysator eine Aluminiumverbindung wie Aluminoxan und/oder ein Aluminiumalkyl eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als Cokatalysator ein Aluminoxan, insbesondere der Formel C für den linearen Typ und/oder der Formel D für den cyclischen Typ verwendet,



wobei in den Formeln C und D die Reste R^{C} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe oder Benzyl bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R^{C} gleich und bedeuten Wasserstoff, Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R^{C} verschieden, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff oder Isobutyl bevorzugt in einem zahlenmäßigen Anteil von 0,01 bis 40 % (der Reste R^{C}) enthalten sind.

Die Verfahren zur Herstellung der Aluminoxane sind bekannt. Die genaue räumliche Struktur der Aluminoxane ist nicht bekannt (J. Am. Chem. Soc. (1993) 115, 4971). Beispielsweise ist denkbar, daß sich Ketten und Ringe zu größeren zweidimensionalen oder dreidimensionalen Strukturen verbinden.

5

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

10

Es ist möglich, die Metallocenverbindung vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Cokatalysator, insbesondere einem Aluminoxan vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht. Die Voraktivierung der Metallocenverbindung wird vorzugsweise in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei die Metallocenverbindung in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

15

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösungsmenge. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} bis 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungsdauer beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bevorzugt bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0° bis 80°C .

20

25

30

Die Metallocenverbindung wird bevorzugt in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan, wird bevorzugt in einer Konzentration von 10^{-6} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-5} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Die anderen

genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zu der Metallocenverbindung verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

5 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder ein Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie beispielsweise Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Resten R^C werden beispielsweise
10 entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle mit Wasser umgesetzt.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit
15 einer Aluminiumverbindung, bevorzugt einem Aluminiumalkyl, wie Trimethylaluminium oder Triethylaluminium, vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Aluminiumverbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

20 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Katalysatoraktivität kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren Wasserstoff zugegeben werden. Hierdurch können niedermolekulare Polyolefine wie Wachse erhalten werden.

Bevorzugt wird die Metallocenverbindung mit dem Cokatalysator außerhalb des
25 Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels umgesetzt. Dabei kann eine Trägerung vorgenommen werden.

Im dem Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins kann mit Hilfe der
30 Metallocenverbindung eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird

bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Der eingesetzte Katalysator kann geträgert sein. Durch die Trägerung läßt sich beispielsweise die Kornmorphologie des hergestellten Polyolefins steuern. Dabei kann die Metallocenverbindung zunächst mit dem Träger und anschließend mit dem Cokatalysator umgesetzt werden. Es kann auch zunächst der Cokatalysator geträgert werden und anschließend mit der Metallocenverbindung umgesetzt werden. Auch ist es möglich das Reaktionsprodukt von Metallocenverbindung und Cokatalysator zu trägern. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien wie beispielsweise Magnesiumchlorid. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form. Die Herstellung des geträgerten Cokatalysators kann beispielsweise wie in EP 567 952 beschrieben durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird der Cokatalysator, z.B. Aluminoxan, auf einen Träger wie beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan, andere anorganische Trägermaterialien oder auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form aufgebracht und dann mit dem Metallocen umgesetzt.

Als anorganische Träger können Oxide eingesetzt werden, die flammenpyrolytisch durch Verbrennung von Element-Halogeniden in einer Knallgas-Flamme erzeugt wurden, oder als Kieselgele in bestimmten Korngrößen-Verteilungen und Kornformen herstellbar sind.

Die Herstellung des geträgerten Cokatalysators kann beispielsweise wie in EP 578 838 beschrieben in der folgenden Weise in einem Edelstahl-Reaktor in explosionsgeschützter Ausführung mit einem Umpumpsystem der Druckstufe 60 bar, mit Inertgasversorgung, Temperierung durch Mantelkühlung und zweitem Kühlkreislauf über einen Wärmetauscher am Umpumpsystem erfolgen. Das

Umpumpsystem saugt den Reaktorinhalt über einen Anschluß im Reaktorboden mit einer Pumpe an und drückt ihn in einen Mischer und durch eine Steigleitung über einen Wärmetauscher in den Reaktor zurück. Der Mischer ist so gestaltet, daß sich in dem Zulauf ein verengter Rohrquerschnitt befindet, wo eine erhöhte

5 Strömungsgeschwindigkeit entsteht, und in dessen Turbulenzzone axial und entgegen der Strömungsrichtung eine dünne Zuleitung geführt ist, durch welche - getaktet - jeweils eine definierte Menge Wasser unter 40 bar Argon eingespeist werden kann. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt über einen Probennehmer am Umpumpkreislauf.

10 Im Prinzip sind jedoch auch andere Reaktoren geeignet.

Im vorstehend beschriebenen Reaktor mit 16 dm³ Volumen werden 5 dm³ Decan unter Inertbedingungen vorgelegt. 0,5 dm³ (=5,2 mol) Trimethylaluminium werden

15 bei 25 C zugefügt. Danach werden 250 g Kieselgel SD 3216-30 (Grace AG), welche vorher bei 120 C in einem Argonfließbett getrocknet wurden, durch einen Feststofftrichter in den Reaktor eindosiert und mit Hilfe des Rührers und des Umpumpsystems homogen verteilt. Eine Gesamtmenge von 76,5 g Wasser wird in Portionen von 0,1 cm³ während 3,25 Stunden jeweils alle 15 Sekunden in den

20 Reaktor gegeben. Der Druck, herrührend vom Argon und den entwickelten Gasen, wird durch ein Druckregelventil konstant bei 10 bar gehalten. Nachdem alles Wasser eingebracht worden ist, wird das Umpumpsystem abgeschaltet und das Rühren noch 5 Stunden bei 25 C fortgesetzt.

25 Der in dieser Weise hergestellte geträgerte Cokatalysator wird als eine 10 %ige Suspension in n-Decan eingesetzt. Der Aluminiumgehalt ist 1,06 mmol Al pro cm³ Suspension. Der isolierte Feststoff enthält 31 Gew.-% Aluminium, das Suspensionsmittel enthält 0,1 Gew.-% Aluminium.

30 Weitere Möglichkeiten der Herstellung eines geträgerten Cokatalysators sind in EP 578 838 beschrieben.

Danach wird das erfindungsgemäße Metalloccen auf den geträgerten Cokatalysator aufgebracht, indem das gelöste Metalloccen mit dem geträgerten Cokatalysator gerührt wird. Das Lösemittel wird entfernt und durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt, in dem sowohl Cokatalysator als auch das Metalloccen unlöslich sind.

5

Die Reaktion zu dem geträgerten Katalysatorsystem erfolgt bei einer Temperatur von -20 bis +120°C, bevorzugt 0 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 15 bis 40°C. Das Metalloccen wird mit dem geträgerten Cokatalysator in der Weise umgesetzt, daß der Cokatalysator als Suspension mit 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt mit 5 bis 20 Gew.-% in einem aliphatischen, inerten Suspensionsmittel wie n-Decan, Hexan, Heptan, Dieselöl mit einer Lösung des Metalloccens in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol, Hexan, Heptan, Dichlormethan oder mit dem feingemahlenden Feststoff des Metalloccens zusammengebracht wird. Umgekehrt kann auch eine Lösung des Metalloccens mit dem Feststoff des Cokatalysators umgesetzt werden.

10

15

Die Umsetzung erfolgt durch intensives Mischen, beispielsweise durch Verrühren bei einem molaren Al/M¹-Verhältnis von 100/1 bis 10000/1, bevorzugt von 100/1 bis 3000/1 sowie einer Reaktionszeit von 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 30 Minuten unter inerten Bedingungen. Im Laufe der Reaktionszeit zur Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems treten insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Metalloccene mit Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich Veränderungen in der Farbe der Reaktionsmischung auf, an deren Verlauf sich der Fortgang der Reaktion verfolgen läßt.

20

25

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die überstehende Lösung abgetrennt, beispielsweise durch Filtration oder Dekantieren. Der zurückbleibende Feststoff wird 1- bis 5-mal mit einem inerten Suspensionsmittel wie Toluol, n-Decan, Hexan, Dieselöl, Dichlormethan zur Entfernung löslicher Bestandteile im gebildeten Katalysator, insbesondere zur Entfernung von nicht umgesetzten und damit löslichem Metalloccen, gewaschen.

30

Das so hergestellte geträgerte Katalysatorsystem kann im Vakuum getrocknet als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem der vorgenannten inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

5 Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt. Weiterhin
10 kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Vor der Zugabe des Katalysators, insbesondere des geträgerten Katalysatorsystems (enthaltend das erfindungsgemäße Metallocen und einen geträgerten Cokatalysator)
15 kann zusätzlich eine andere Aluminiumalkylverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben
20 werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,1 mmol Al pro kg Reaktorinhalt. Dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden. Werden
25 inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß unter Verwendung der Addukte der Formel (I) Metallocene in hoher Ausbeute hergestellt
30 werden können und nach diesem Verfahren auch neue Metallocene zugänglich sind. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich außerdem durch eine große

Anwendungsbreite aus, so daß strukturell verschiedenartige Metallocentypen synthetisiert werden können, insbesondere auch sterisch anspruchsvolle Verbindungen.

5 Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkenden Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon (Schlenk-Technik). Alle benötigten
10 Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeigneten Trockenmitteln und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Beispiel 1. Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt

15 Eine Suspension von 18,5 g (80 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 250 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 7,2 g (80 mmol) 1,2-Dimethoxyethan versetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat bei -30°C mit 100 ml Pentan versetzt und 5 Stunden bei dieser
20 Temperatur gelagert. Der Rückstand wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Man erhält 22 g (85%) Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt.

Beispiel 1a. Hafniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt

25 Das entsprechende Hafniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt wird analog Beispiel 1. hergestellt.

Beispiel 1b. Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-S,S-Dimethylthioglykol)-Addukt

30 Das entsprechende Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-S,S-Dimethylthioglykol)-Addukt wird analog Beispiel 1. unter Verwendung von 1,2-S,S-Dimethylthioglykol hergestellt.

Beispiel 1c. Titan-tetrachlorid-DME-Addukt

Eine Lösung von 19 g (100 mmol) Titan-tetrachlorid in 250 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 9.0 g (100 mmol) 1,2-Dimethoxyethan versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, und man erhält 24 g (86%) Titan-tetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt als gelben Feststoff.

Beispiel 2. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-methylphenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid

Eine Lösung von 1 g (2 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4-(2-methylphenyl)indenyl)silan in 20 ml Toluol und 1 ml THF wird mit 1,5 ml (4 mmol) einer 2,66 molare Lösung von n-BuLi in Toluol versetzt und 2 Stunden bei 80 °C nachgerührt. Nach beendeter Deprotonierung läßt man auf 40°C abkühlen, gibt 0,65 g (2 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt hinzu und läßt 2 Stunden bei dieser Temperatur nachrühren. Das Lösungsmittel wurde dann entfernt und der Rückstand mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Abziehen des Dichlormethans verbleibt der Rohkomplex, der durch Umkristallisation aus Toluol weiter aufgereinigt wird. Man erhält 850 mg (65%) des reinen Metallocens (rac/meso 1:1).
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.58-6.90 (m, 16H), 2.49-/2.20 (m, 12H), 1.51-1.27 (m, 6H).

Beispiel 3. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2,3-dimethylphenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2,3-dimethylphenyl)indenyl)-zirkonium-dichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt, und der Komplex wurde in 61% Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.54-6.8 (m, 14H), 2.48-/2.22 (m, 18H), 1.50-1.25 (m, 6H).

Beispiel 4. Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

5

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 59% Ausbeute isoliert.

10

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.65-7.06 (m, 16 H), 6.92 (s, 2 H), 2.88-2.75 (m, 2 H), 2.00-0.95 (m, 20 H), 1.49-1.28 (m, 6 H).

Beispiel 4a. Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

15

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des analogen Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-S,S-Dimethylthioglykol)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 49% Ausbeute isoliert.

20

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.65-7.06 (m, 16 H), 6.92 (s, 2 H), 2.88-2.75 (m, 2 H), 2.00-0.95 (m, 20 H), 1.49-1.28 (m, 6 H).

Vergleichsbeispiel zu 4. Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

25

In einem Vergleichsexperiment wurde in der Komplexsynthese von Beispiel 4. Zirkoniumtetrachlorid anstelle des Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes verwendet. In diesem Fall konnte kein Komplex isoliert werden.

Beispiel 5. Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-hafniumdichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-hafniumdichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des analogen Hafniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 60% Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.67-7.01 (m, 16 H), 6.92 (s, 2 H), 2.88-2.75 (m, 2 H), 2.00-0.95 (m, 20 H), 1.45-1.25 (m, 6 H).

Beispiel 6. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2,4,6-trimethylphenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2,4,6-trimethylphenyl)indenyl)-zirkonium-dichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 50% Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.55-6.82 (m, 12H), 2.47-/2.23 (m, 24H), 1.51-1.26 (m, 6H).

Beispiel 7. Dimethylsilandiylbis(2,4-diphenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2,4-diphenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 57% Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.81-6.91(m, 26H), 6.75/6.69 (s, 2H), 1.45/0.41(d, 6H, meso), 0.87 (s, 6H, rac).

Beispiel 8. Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 51% Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 7.70-7.03 (m, 18H), 3.20 (sept., 2H), 1.41 (s, 6H), 1.13 (m, 12H).

Beispiel 9. Dimethylsilandiyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Titan-tetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 61% Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 2.06 (s, 6H), 1.94 (s, 6H), 1.58 (s, 9H), 0.30 (s, 6H).

Beispiel 9a. Dimethylsilandiyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid

Eine Lösung von 1 g (3.98 mmol) Dimethyl-(tert.-butylamido)-(tetramethyl-cyclopentadienyl)silan in 45 ml THF wird bei 0°C mit 2,98 ml (8 mmol) n-Butyllithium (2,68 molar in Toluol) versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wird diese zu einer gekühlten (-78°C) Lösung von 1,15 g (3,98 mmol) Titantrichlorid-1,2-Dimethoxyethan-Addukt ($\text{TiCl}_3 \cdot 1,5\text{DME}$) in 45 ml THF gegeben und die resultierende Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 1,1 g (3,98 mmol) Blei(II)-chlorid wird die Suspension 12 Stunden nachgerührt. Das Lösungsmittelgemisch wird dann im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird

schließlich eingeeengt, mit Pentan versetzt, wodurch in der Kälte das Produkt ausfällt. Nach Entfernen der Mutterlauge isoliert man 0.85 g (59%) des Komplexes.

Beispiel 10. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-titandichlorid

Die Synthese von Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-titandichlorid wurde entsprechend Beispiel 2. unter Verwendung des Titantetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Adduktes durchgeführt. Der Komplex wurde in 47% Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): 7.89-6.95 (m, 18H), 2.61/2.40 (s, 6H), 1.45 (d, 6H, meso), 1.41 (s, 6H, rac).

Beispiel 11. [4-(η^5 -Fluorenyl)-4-methyl-6-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydropentalenyl)]-zirkoniumdichlorid

4,7 ml (12,6 mmol) n-Butyllithiums, 20%ig in Toluol, tropfen bei Raumtemperatur zu 2,16 g (6 mmol) 1-Fluorenyl-3-phenyl-1-methyl-1,2,3-trihydropentalen in 50 ml Toluol. Nach 4 stündigem Rühren bei 60°C wird auf 10°C abgekühlt. Zu der so erhaltenen roten Suspension werden 1,94 g (6 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite wird 2 mal mit je 50 ml heißem (80°C) Toluol nachgewaschen. Durch Einengen der vereinigten Filtrate auf 10 ml, Kühlen auf -30°C, Filtration des ausgefallenen roten Pulvers und Trocknen erhält man 0,970 g (1,9 mmol) Komplex (31%).

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): 7.99-7.75, 7.52-6.93 (13 H, m, arom. Protonen), 6.32 (1 H, dd, arom. Cp-H), 6,16 (1 H, t, arom. Cp-Proton), 4,45 (1 H, dd, CH₂), 4,17 (1 H, dd, CH₂), 3,03 (1 H, dd, CH-Ph), 2,45 (3 H, s, CH₃).

Beispiel 12: Dimethylsilandiylbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Eine Lösung von 3 g (11 mmol) Dimethylbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)silan in 20 ml Toluol und 1 ml THF wird mit 8.22 ml (22 mmol) einer 2.68 molaren Lösung von n-BuLi in Toluol versetzt und 2 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 45°C werden 3.91 g (12.1 mmol) Zirkoniumtetrachlorid-(1,2-Dimethoxyethan)-Addukt hinzugegeben und 2 Stunden bei 60°C nachgerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 125 ml Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Toluols erhält man 2.85 g (60%) des reinen Metallocens (pseudo-rac/pseudo-meso 1:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.50 (s, 1 H), 6.38 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 0.98/0.94 (s, 6H), 0.95 (s, 6H).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Metallocens, wobei eine Ligand-Ausgangsverbindung mit einem Addukt der Formel (I) umgesetzt wird,



worin M^1 ein Metall der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente (PSE) oder ein Element der Gruppe der Lanthanide oder Actinide bedeutet,

X gleich oder verschieden, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_1 - C_{10} -Alkylsulfonat wie Mesylat, Triflat, Nonaflat, C_6 - C_{10} -Arylsulfonat wie Tosylat, Benzolsulfonat, C_1 - C_{10} -Alkylcarboxylat wie Acetat, Formiat, Oxalat oder 1,3-Dicarbonylat wie Acetylacetonat oder fluoriertes 1,3-Dicarbonylat ist,

n eine ganze Zahl ist und gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist und der Oxidationszahl des Metalls M^1 entspricht,

a eine ganze oder gebrochene Zahl ist und $0 < a \leq 4$ ist,

und D ein linearer, cyclischer oder verzweigter und mindestens zwei Sauerstoffatome enthaltender Oligo- oder Polyether bzw. ein mindestens zwei Schwefelatome enthaltender Oligo- oder Polythioether ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Ligandausgangsverbindung mit einer Base deprotoniert wird.

3. Verwendung eines Addukts der Formel I wie in Anspruch 1 definiert, zur Herstellung eines Metallocens.

This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F17/00 //C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 302 733 A (DIEFENBACH, S.P. ET AL.) 12 April 1994 see the whole document ---	1
A	US 5 264 590 A (STRICKLER, J.R.) 23 November 1993 see the whole document ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 94, 1 August 1919 Columbus, Ohio, US; abstract no. 57032, TAKECHI, EIJI ET AL: "Manufacture of halogenated metallocenes" XP002085477 see abstract & JP 06 041169 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK, JAPAN) --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/05588

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 94, 28 March 1919 Columbus, Ohio, US; abstract no. 163528, TAKECHI, EIJI ET AL: "Preparation of metallocene halides" XP002085478 see abstract & JP 05 239081 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK, JAPAN)</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05588

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5302733	A	12-04-1994	NONE		
US 5264590	A	23-11-1993	CA	2118641 A	02-10-1994
			EP	0621278 A	26-10-1994
			JP	6321969 A	22-11-1994

(PCT/ISA/210) (patent family annex) (July 1992)

This Page Blank (uspto)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07F17/00 //C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 302 733 A (DIEFENBACH, S.P. ET AL.) 12. April 1994 siehe das ganze Dokument	1
A	US 5 264 590 A (STRICKLER, J.R.) 23. November 1993 siehe das ganze Dokument	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 94, 1. August 1919 Columbus, Ohio, US; abstract no. 57032, TAKECHI, EIJI ET AL: "Manufacture of halogenated metallocenes" XP002085477 siehe Zusammenfassung & JP 06 041169 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK, JAPAN)	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 94, 28. März 1919 Columbus, Ohio, US; abstract no. 163528, TAKECHI, EIJI ET AL: "Preparation of metallocene halides" XP002085478 siehe Zusammenfassung & JP 05 239081 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK, JAPAN)</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5302733	A	12-04-1994	KEINE		
US 5264590	A	23-11-1993	CA	2118641 A	02-10-1994
			EP	0621278 A	26-10-1994
			JP	6321969 A	22-11-1994

This Page Blank (uspto)